

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-133878

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 4 B 41/91  
41/86  
H 0 1 L 21/306

識別記号 B  
U

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/ 306

D

23/ 12

Q

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-277280

(22)出願日 平成6年(1994)11月11日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 黒光 祥郎

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 豊田 誠司

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 菅村 邦夫

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 須田 正義

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 グレーディドセラミック基板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 金属薄膜をファインラインでファインピッチの微細な回路パターンに対してパターン切れを起こすことなく形成でき、金属薄膜の密着性が高い。

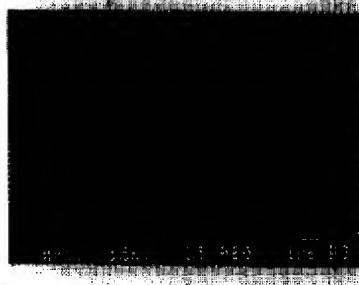
【構成】 A<sub>1</sub>O<sub>3</sub>基板、AlN基板、SiC基板等の絶縁性セラミック基板上にSiO<sub>2</sub>が分相もしくは結晶相として存在するガラス層を形成した後、このガラス層を希フッ酸又は強アルカリ水溶液により選択エッチングしてガラス層表面を粗面化する。

特開平8-133878  
出願登録用紙



(a)

特開平8-133878  
出願登録用紙



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁性セラミック基板上に $\text{SiO}_2$ が分相もしくは結晶相として存在するガラス層を形成する工程と、

前記ガラス層を希フッ酸又は強アルカリ水溶液により選択エッチングして前記ガラス層表面を粗面化する工程とを含むグレーズドセラミック基板の製造方法。

【請求項2】 絶縁性セラミック基板が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板、 $\text{AlN}$ 基板又は $\text{SiC}$ 基板である請求項1記載のグレーズドセラミック基板の製造方法。

【請求項3】 絶縁性セラミック基板が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板又は $\text{AlN}$ 基板であって、ガラス層を構成するガラスが $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ 系のガラスであって、 $\text{SiO}_2$ を35~60重量%、 $\text{PbO}$ を50~30重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を25~1重量%含む請求項1記載のグレーズドセラミック基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は基板表面に金属薄膜を形成するためのガラスグレーズドセラミック基板の製造方法に関する。更に詳しくは薄膜回路用基板又は薄膜技術を用いたマルチチップモジュール(MCM-D)用基板に適するグレーズドセラミック基板の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、基板表面に金属薄膜が形成されるこの種のセラミック基板は、セラミック基板を表面研磨して鏡面仕上げを施すか、或いは基板の平滑性及び化学安定性を高めるために鏡面仕上げの代わりに基板をグレーズ処理している。薄膜回路を形成する場合、鏡面仕上げした基板表面やグレーズ処理した基板表面に $\text{Cr}$ 、 $\text{Ti}$ 等をスパッタリングした後、 $\text{Cu}$ をスパッタリングすることにより金属薄膜が形成される。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、鏡面仕上げしたセラミック基板は表面のセラミックスの結晶粒子が脱落しているため、金属薄膜をファインラインでファインピッチの微細な回路パターンで形成した場合、パターン切れを起こすことがあった。またグレーズ処理したセラミック基板はパターン切れを起こさない反面、表面平滑度が高過ぎ、金属薄膜のガラス層に対する密着性が良好でなかった。本発明の目的は、金属薄膜をファインラインでファインピッチの微細な回路パターンに対してパターン切れを起こすことなく形成でき、金属薄膜の密着性が高いグレーズドセラミック基板の製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のグレーズドセラミック基板の製造方法は、絶縁性セラミック基板上に $\text{SiO}_2$ が分相もしくは結晶相として存在するガラス層を

形成する工程と、このガラス層を希フッ酸又は強アルカリ水溶液により選択エッチングしてガラス層表面を粗面化する工程とを含む方法である。

【0005】以下、本発明を詳述する。本発明の絶縁性セラミック基板は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (アルミナ)基板、 $\text{AlN}$ (窒化アルミニウム)基板、 $\text{SiC}$ (炭化珪素)基板等から選ばれる。

【0006】また本発明のガラス層を構成するガラスは少なくとも $\text{SiO}_2$ を含むガラスである。このガラスはグレーズ処理後のクラックの発生を防止する観点からセラミック基板に熱膨張係数が近似していることが必要である。例えば、セラミック基板が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板又は $\text{AlN}$ 基板であれば、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ 系ガラスが好ましい。このガラスは、 $\text{SiO}_2$ を35~60重量%、 $\text{PbO}$ を50~30重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を25~1重量%含むことが好ましい。 $\text{SiO}_2$ が35重量%未満又は60重量%を越えるとガラス層の粗面化が不十分となる。また $\text{B}_2\text{O}_3$ が25重量%を越えるとガラス層の耐水性に劣るようになる。

【0007】ガラス層の形成法としては、絶縁性セラミック基板上にガラス粒子を含むガラスペーストをスクリーン印刷法により塗布するか、又はセラミック基板をガラス粒子を含むガラス懸濁液中に浸漬して塗布するか、或いはガラス懸濁液をセラミック基板上にスピンドルティングにより塗布した後、焼成する方法等を探ることができる。ガラス層を選択エッチングするときのエッチャントとしては、希フッ酸又は $\text{NaOH}$ 等の強アルカリ水溶液が挙げられる。選択エッチングはガラス層を形成したセラミック基板を10~50°Cの上記エッチャントに1~24時間程度浸漬することにより行われる。

## 【0008】

【作用】 $\text{SiO}_2$ が分相もしくは結晶相として存在するガラス層を希フッ酸、強アルカリ水溶液等で選択エッチングすると、 $\text{SiO}_2$ 相と母相との界面が溶解する。これにより上記界面は細かい溝となりガラス層は程良く粗面化され、ファインラインでファインピッチの微細な回路パターンに対してパターン切れを起こすことなくガラス層の表面に金属薄膜を形成できるとともに、ガラス層の表面に形成される金属薄膜の密着性を高める。 $\text{Cu}$ 等の金属薄膜をガラス層表面に形成するには、先ずガラス層表面に $\text{Cr}$ 、 $\text{Ti}$ 等の活性金属をスパッタリング法や蒸着法で成膜しておき、その上に同様の方法で $\text{Cu}$ 等の金属薄膜を形成する。

## 【0009】

【実施例】次に本発明の一実施例を説明する。先ず厚さ0.815mm、大きさ76.2mm $\square$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板の上に $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ 系ガラス層を形成した。即ち、 $\text{SiO}_2$ が45重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が5重量%、 $\text{PbO}$ が40重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が8重量%、 $\text{CaO}$ が2重量%の組成からなるガラス粒子が溶剤に均一に分散し

た懸濁液を調製した後、この懸濁液を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上にスピンコーティングした。次いで  $300^\circ\text{C}$  で 1 時間乾燥させ、更に  $1100^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成することによりガラス層を形成した。

【0010】図1 (a) 及び (b) に示すように、このガラス層の表面にはクリストバライト ( $\text{SiO}_2$ ) が部分的に結晶相として存在していた。写真図では濃色部分がクリストバライトである。

【0011】次にこのガラス層が形成された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板を  $20^\circ\text{C}$  の pH が 1.4 の  $\text{NaOH}$  水溶液中に 20 時間浸漬し、 $\text{SiO}_2$  相を他の母相と区別して選択エッチングした。この結果、図2 (a) 及び (b) に示すように大小の複数の花弁状の  $\text{SiO}_2$  結晶相と母相との界面が溶解し、これらの界面は細かい溝となりガラス層は程良く粗面化された。

【0012】選択エッチングされた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板と金属薄膜との密着度を評価するために、この基板を  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  の大きさに切り出し、 $2 \text{ mm}^2$  パッドに Cr を  $0.1 \mu\text{m}$  厚だけスパッタリングし、更に Cu を  $5 \mu\text{m}$  厚だけスパッタリングして Cu/Cr 薄膜を形成した。この  $2 \text{ mm}^2$  パッド上に  $1 \text{ mm} \phi$  の Cu ワイヤを固定し、40 Pb / 60 Sn の共晶はんだを用いてはんだ付けを行い、薄膜のプル試験を行った。試料数  $n = 9$  であった。この密着強度の平均値は  $6.1 \text{ kg}/2 \text{ mm}^2$  であって、その破断モードは全て基板内であった。一方比較のために選択エッチングしない  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板のガラス層に同様に Cr と Cu を順にスパッタリングして Cu/

Cr 薄膜を形成した後、同様に薄膜のプル試験を行った。この密着強度の平均値は  $4.2 \text{ kg}/2 \text{ mm}^2$  であって、この破断モードは 10% が基板内で、残り 90% は薄膜/基板体界面であった。これにより、実施例の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板と金属薄膜との密着性は、比較例よりも非常に高いことが判った。

### 【0013】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、絶縁性セラミック基板上に  $\text{SiO}_2$  が分相もしくは結晶相として存在するガラス層を形成した後、このガラス層を選択エッチングしてガラス層表面を程良く粗面化することにより、ファインラインでファインピッチの微細な回路パターンに対してパターン切れを起こすことなくガラス層の表面に金属薄膜を形成できるとともに、ガラス層の表面に形成される金属薄膜の密着性を高めることができる。この結果、薄膜回路用基板又は薄膜技術を用いたマルチチップモジュール (MCM-D) 用基板に好適なグレーディセラミック基板が得られる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】 (a) 本発明実施例の選択エッチングする前の基板表面の 2500 倍の電子顕微鏡写真図。

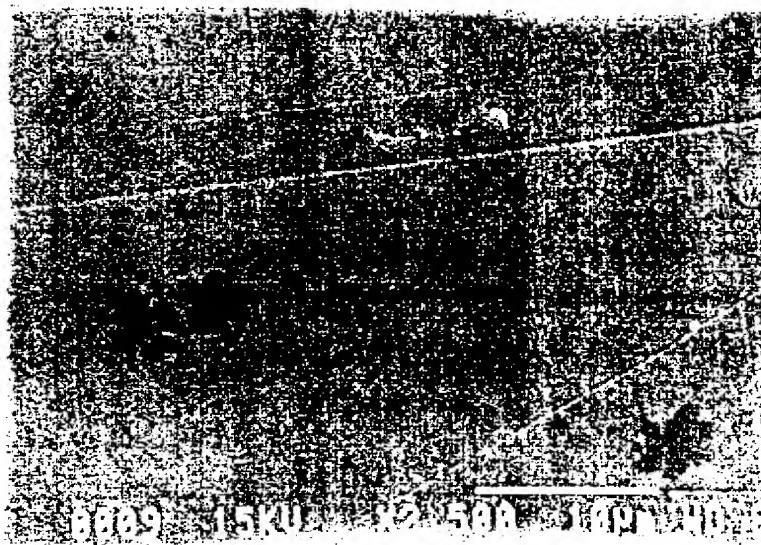
(b) 同じく基板表面の 5000 倍の電子顕微鏡写真図。

【図2】 (a) 本発明実施例の選択エッチングした後の基板表面の 2500 倍の電子顕微鏡写真図。

(b) 同じく基板表面の 5000 倍の電子顕微鏡写真図。

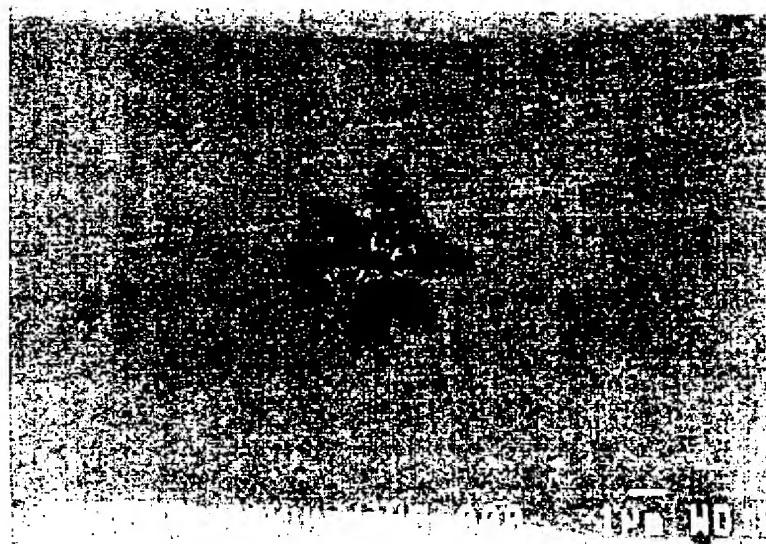
【図1】

表面エッティング前



( a )

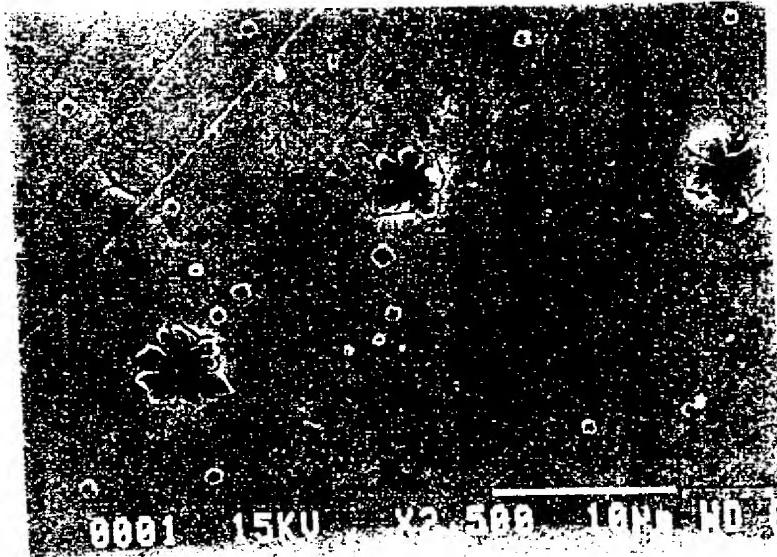
表面エッティング前



( b )

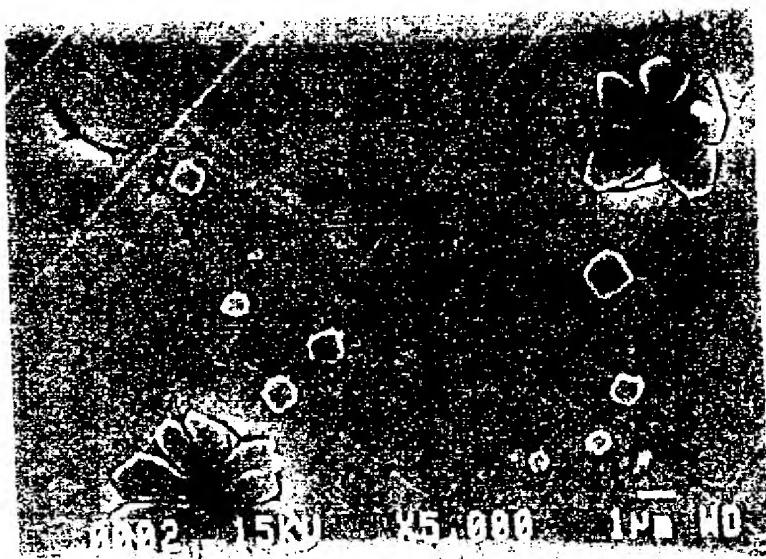
【図2】

表面エッティング後



( a )

表面エッティング後



( b )

## 【手続補正書】

【提出日】平成6年11月11日

## 【手続補正1】

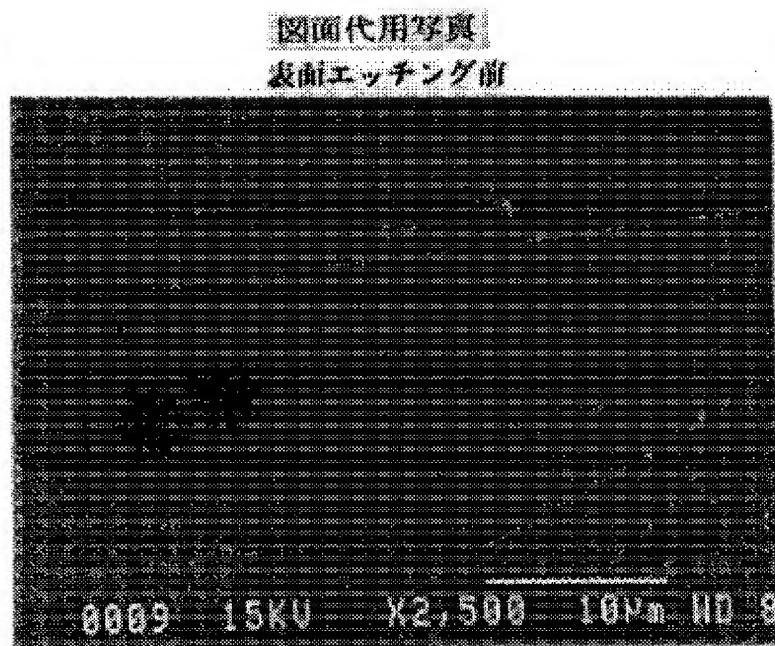
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

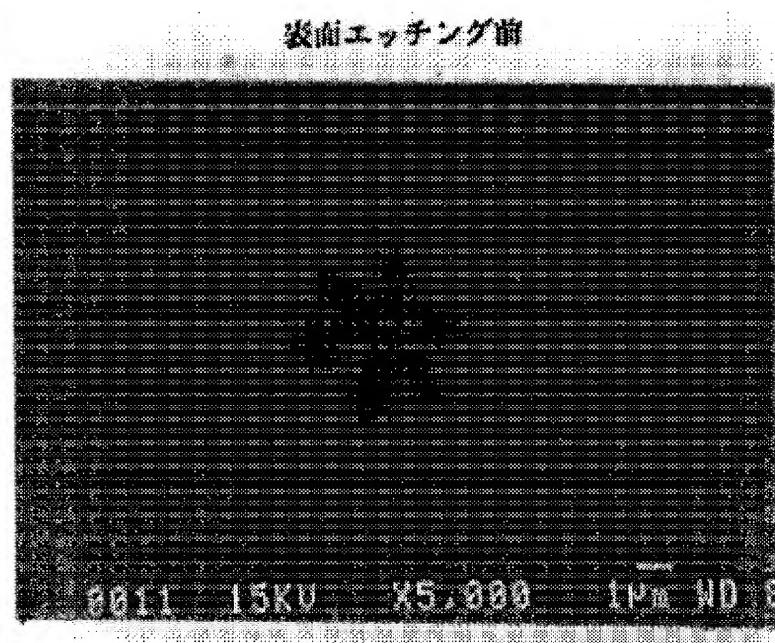
【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



( a )



( b )

## 【手続補正2】

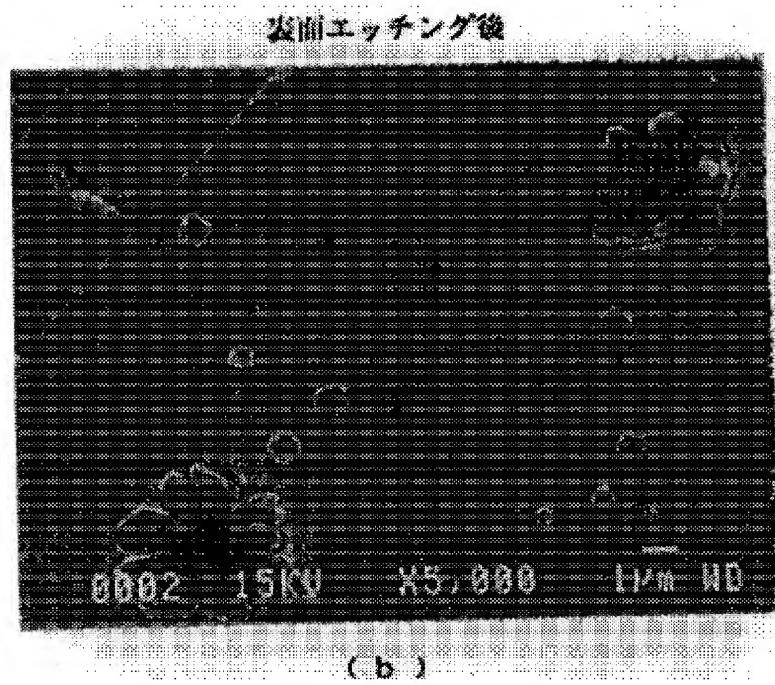
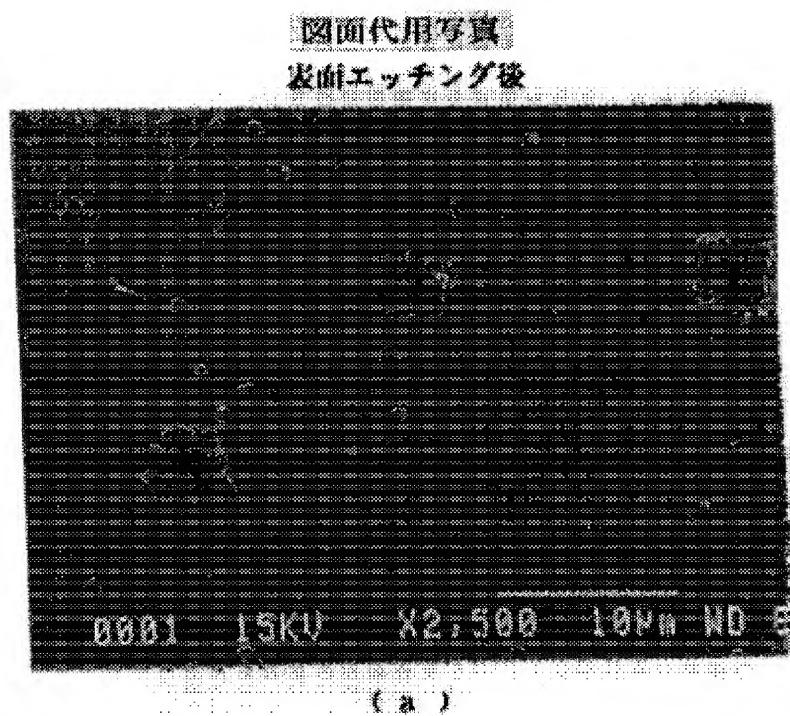
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】



フロントページの続き

(51) Int.C1. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 23/12				
H 0 5 K 1/03	6 3 0 J	7511-4E		
// H 0 5 K 3/24	A	7511-4E		

(72)発明者 中林 明  
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内